

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005 年 8 月 25 日 (25.08.2005)

PCT

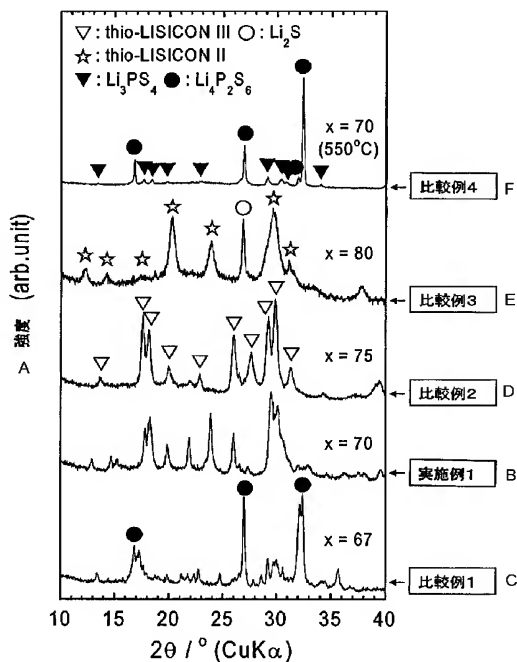
(10) 国際公開番号  
WO 2005/078740 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01B 1/06, 1/10, (71) 出願人 および  
H01M 10/36, H01B 13/00 (72) 発明者: 辰巳 砂 昌弘 (TATSUMISAGO, Masahiro)  
[JP/JP]; 〒5998126 大阪府堺市大美野 1 2 8 - 1 6 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/001323 (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 千賀 実 (SENGA, Minoru) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP). 清野 美勝 (SEINO, Yoshikatsu) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP). 林 晃敏 (HAYASHI, Akitoshi) [JP/JP]; 〒5998231 大阪府堺市学園町 1 - 1 Osaka (JP).
- (22) 国際出願日: 2005 年 1 月 31 日 (31.01.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2004-035380 2004 年 2 月 12 日 (12.02.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 喜平 (WATANABE, Kihei); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町一丁目 2 6 番 芝信神田ビル 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,

[続葉有]

(54) Title: LITHIUM ION CONDUCTING SULFIDE BASED CRYSTALLIZED GLASS AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: リチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラス及びその製造方法



A... INTENSITY (arb.unit)  
B... EXAMPLE 1  
C... COMPARATIVE EXAMPLE 1  
D... COMPARATIVE EXAMPLE 2  
E... COMPARATIVE EXAMPLE 3  
F... COMPARATIVE EXAMPLE 4

(57) Abstract: A lithium ion conducting sulfide based crystallized glass, which comprises lithium (Li), phosphorus (P) and sulfur (S) elements as components, and has, in an X-ray diffraction (CuK $\alpha$ :  $\lambda=1.541\text{\AA}$ ), diffraction peaks at  $2\theta = 17.8 \pm 0.3$  deg,  $18.2 \pm 0.3$  deg,  $19.8 \pm 0.3$  deg,  $21.8 \pm 0.3$  deg,  $23.8 \pm 0.3$  deg,  $25.9 \pm 0.3$  deg,  $29.5 \pm 0.3$  deg, and  $30.0 \pm 0.3$  deg.

(57) 要約: 構成成分として、リチウム (Li)、リン (P) 及び硫黄 (S) 元素を含有し、X線回折 (CuK $\alpha$ :  $\lambda=1.5418\text{\AA}$ ) において、 $2\theta=17.8\pm0.3\text{deg}$ ,  $18.2\pm0.3\text{deg}$ ,  $19.8\pm0.3\text{deg}$ ,  $21.8\pm0.3\text{deg}$ ,  $23.8\pm0.3\text{deg}$ ,  $25.9\pm0.3\text{deg}$ ,  $29.5\pm0.3\text{deg}$ ,  $30.0\pm0.3\text{deg}$  に回折ピークを有するリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラス。

WO 2005/078740 A1



BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

リチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラス及びその製造方法  
技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラス、その製造方法及びこれを用いた固体型電解質及び全固体電池に関する。

## 背景技術

[0002] 従来、室温で高いリチウムイオン伝導性を示す電解質は、ほとんど液体に限られていた。例えば、室温で高リチウムイオン伝導性を示す材料として、有機系電解液がある。

また、室温で $10^{-3}\text{Scm}^{-1}$ 以上の高い伝導度を示す、 $\text{Li}_3\text{N}$ をベースとするリチウムイオン伝導性セラミックスが知られている。

[0003] しかし、従来の有機系電解液は、有機溶媒を含むために可燃性である。従って、有機溶媒を含むイオン伝導性材料を電池の電解質として実際に用いる際には、液漏れの心配や発火の危険性がある。

また、かかる電解液は、液体であるため、リチウムイオンが伝導するだけでなく、対アニオンが伝導するために、リチウムイオン輸率が1でない。

従来の $\text{Li}_3\text{N}$ をベースとするリチウムイオン伝導性セラミックスは、分解電圧が低いために、3V以上で作動する全固体電池を構成することが困難であった。

[0004] この課題に関して、 $\text{Li}_2\text{S}$  50～92.5モル%及び $\text{P}_2\text{S}_5$  7.5～50モル%の組成で、30～99%の結晶化率を有しており、 $\text{Li}_2\text{S}$ と $\text{P}_2\text{S}_5$ とを主成分とするガラス相と、 $\text{Li}_7\text{PS}_6$ 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 及び $\text{Li}_3\text{PS}_4$ からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含有する結晶相とが存在している硫化物系結晶化ガラスが開示されている(例えば、特開2002-109955号公報参照。 )。

この硫化物系結晶性ガラスは、室温でも高いリチウムイオン伝導性を示す。

[0005] しかしながら、この結晶系ガラスを製造する際に熱処理温度は500℃以上で実施していて、工業生産する場合には、特殊な設備が必要である。また、高いイオン伝導度を示す領域は、80モル% $\text{Li}_2\text{S}$ 、20モル% $\text{P}_2\text{S}_5$ 組成であり、高価なLi源を多量に使

用していた。

このため、材料の製造コストが高くなり、経済性において必ずしも満足するものではなかった。

また、硫化物系結晶性ガラスを利用したリチウム二次電池の効率を向上するため、さらに高いリチウムイオン伝導性を有する材料が求められている。

[0006] 本発明は上述の問題に鑑みなされたものであり、室温でも極めて高いリチウムイオン伝導性を示し、熱処理温度の低温化、Li源使用量の低減を図ることにより工業生産が可能で、かつ経済性に優れた硫化物系結晶性ガラスを提供することを目的とする。

### 発明の開示

[0007] この課題を解決するために、本発明者らは、上記特開2002-109955号公報記載の技術について、より詳細に研究を重ねた結果、熱処理温度が低く、Li源使用量の比較的少ない組成において、硫化物系結晶性ガラスが新規な結晶構造を発現し、この結晶構造を有するときに、リチウムイオン伝導性が著しく優れていることを見出し、本発明を完成させた。

即ち、本発明によれば、以下に示すリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラス、その製造方法、これを用いた固体型電解質及び全固体電池が提供される。

[0008] 1. 構成成分として、リチウム(Li)、リン(P)及び硫黄(S)元素を含有し、X線回折( $\text{Cu K}\alpha : \lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ )において、 $2\theta = 17.8 \pm 0.3^\circ, 18.2 \pm 0.3^\circ, 19.8 \pm 0.3^\circ, 21.8 \pm 0.3^\circ, 23.8 \pm 0.3^\circ, 25.9 \pm 0.3^\circ, 29.5 \pm 0.3^\circ, 30.0 \pm 0.3^\circ$ に回折ピークを有するリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラス。

2.  $\text{Li}_2\text{S}$ :68〜74モル%及び $\text{P}_2\text{S}_5$ :26〜32モル%の組成からなる硫化物系ガラスを、150〜360℃で焼成処理するリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラスの製造方法。

3. 前記 $\text{Li}_2\text{S}$ が、非プロトン性有機溶媒中で水酸化リチウムと硫化水素とを反応させて得た $\text{Li}_2\text{S}$ を、有機溶媒を用い、100℃以上の温度で洗浄して精製したものである2に記載のリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラスの製造方法。

- [0009] 4. 前記 $\text{Li}_2\text{S}$ に含まれる硫黄酸化物の総量が0.15質量%以下であり、N-メチルアミノ酪酸リチウム(LMAB)が、0.1質量%以下である2又は3に記載のリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラスの製造方法。
5. 前記 $\text{P}_2\text{S}_5$ に代えて、相当するモル比の単体リン(P)、単体硫黄(S)を用いる2〜4のいずれかに記載のリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラスの製造方法。
6. 前記 $\text{Li}_2\text{S}$ 及び $\text{P}_2\text{S}_5$ 又は単体リン(P)並びに単体硫黄(S)を、メカニカルミリング法により前記硫化物系ガラスとする2〜5のいずれかに記載の硫化物系結晶化ガラスの製造方法。
7. 上記2〜6のいずれかに記載の製造方法により製造されたリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラス。
8. 上記1又は7に記載のリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラスを原料とするリチウム二次電池用固体電解質。
9. 上記8に記載のリチウム二次電池用固体電解質を使用した全固体電池。

[0010] 本発明の硫化物系結晶性ガラス及びその製造方法は、焼成温度が150℃〜360℃と低温領域であり、かつ、Li源の使用量を低減できるため、工業生産が可能で、経済性にも優れている。

また、室温でも極めて高いリチウムイオン伝導性を示すので、この硫化物系結晶性ガラスを使用したリチウム二次電池の性能を向上できる。

#### 図面の簡単な説明

- [0011] [図1]実施例1及び比較例1〜3で作製した硫化物系ガラスのX線回折スペクトルチャートである。
- [図2]実施例1及び比較例1〜4で作製した硫化物系結晶化ガラスのX線回折スペクトルチャートである。
- [図3]実施例2で作製した硫化物系結晶化ガラスのイオン伝導度の測定結果を示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

[0012] 以下、本発明を具体的に説明する。

本発明のリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラスは、構成成分として、リチウム

、リン及び硫黄元素を含有し、X線回折( $\text{CuK}\alpha : \lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ )において、 $2\theta = 17.8 \pm 0.3^\circ$ ,  $18.2 \pm 0.3^\circ$ ,  $19.8 \pm 0.3^\circ$ ,  $21.8 \pm 0.3^\circ$ ,  $23.8 \pm 0.3^\circ$ ,  $25.9 \pm 0.3^\circ$ ,  $29.5 \pm 0.3^\circ$ ,  $30.0 \pm 0.3^\circ$ に回折ピークを有する。

上記の8領域において、回折ピークを有する結晶構造は、過去において観測されておらず、この硫化物系結晶化ガラスが新規な結晶構造を有していることを示している。本発明は、このような結晶構造を有する硫化物系結晶化ガラスが、極めて高いリチウムイオン伝導性を有することを見出したものである。

[0013] この結晶構造は、 $\text{Li}_2\text{S}$ :68〜74モル%及び $\text{P}_2\text{S}_5$ :26〜32モル%の組成からなる硫化物系ガラスを、150〜360℃で焼成処理することで発現することができる。

[0014] 出発原料の $\text{Li}_2\text{S}$ としては、例えば、非プロトン性有機溶媒中で水酸化リチウムと硫化水素とを反応させて得た $\text{Li}_2\text{S}$ を、有機溶媒を用い、100℃以上の温度で洗浄して精製したものが使用できる。

具体的には、特開平7-330312号公報に開示された製造方法で、 $\text{Li}_2\text{S}$ を製造することが好ましく、この $\text{Li}_2\text{S}$ を特願2003-363403号の記載の方法で精製したものが好ましい。

[0015] この $\text{Li}_2\text{S}$ の製造方法は、簡易な手段によって高純度の硫化リチウムを得ることができるため、硫化物系結晶化ガラスの原料コストを削減できる。また、上記の精製方法は、簡便な処理により、 $\text{Li}_2\text{S}$ に含まれる不純物である硫黄酸化物やN-メチルアミノ酪酸リチウム(以下、LMABという)等を除去できるため、経済的に有利であるとともに、得られた高純度の硫化リチウムを用いたリチウム二次電池用固体電解質は、純度に起因する性能低下が抑えられ、その結果、優れたリチウム二次電池(固体電池)を得ることができる。

尚、 $\text{Li}_2\text{S}$ に含まれる硫黄酸化物の総量は、0.15質量%以下であることが好ましく、LMABは、0.1質量%以下であることが好ましい。

[0016]  $\text{P}_2\text{S}_5$ は、工業的に製造され、販売されているものであれば、特に限定なく使用することができる。

また、 $\text{P}_2\text{S}_5$ に代えて、相当するモル比の単体リン(P)及び単体硫黄(S)を用いるこ

ともできる。これにより、入手が容易で、かつ安価な材料から本発明の硫化物系結晶化ガラスを製造することができる。単体リン(P)及び単体硫黄(S)は、工業的に生産され、販売されているものであれば、特に限定なく使用することができる。

[0017] 本発明の硫化物系結晶化ガラスの組成は、 $\text{Li}_2\text{S}$ :68〜74モル%及び $\text{P}_2\text{S}_5$ :32〜26モル%とする。この配合比の範囲を外れると、本発明特有の結晶構造が発現せず、イオン伝導度が小さくなり、固体電解質として十分な性能を発揮しない。特に $\text{Li}_2\text{S}$ の配合量を、68〜73モル%とし、 $\text{P}_2\text{S}_5$ の配合量を、32〜27モル%とすることが好ましい。

[0018] 尚、本発明の結晶化ガラスが有する結晶構造を発現できる範囲において、上記 $\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}$ の他に出發原料として、 $\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{GeS}_2$ 及び $\text{SiS}_2$ からなる群より選ばれる少なくとも1種の硫化物を含ませることができる。かかる硫化物を加えると、硫化物系ガラスを形成する際に、より安定なガラスを生成させることができる。

同様に、 $\text{Li}_2\text{S}$ 及び $\text{P}_2\text{S}_5$ に加え、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{GeO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3$ 及び $\text{Li}_3\text{AlO}_3$ からなる群より選ばれる少なくとも1種のオルトオキシ酸リチウムを含ませることができる。かかるオルトオキシ酸リチウムを含ませると、結晶化ガラス中のガラスを安定化させることができる。

さらに、 $\text{Li}_2\text{S}$ 及び $\text{P}_2\text{S}_5$ に加え、上述した硫化物を少なくとも一種類以上含ませ、さらに、上述したオルトオキシ酸リチウムを少なくとも一種類以上含ませることができる。

[0019] 上記出發原料の混合物を硫化物系ガラスとする方法としては、例えば、メカニカルミリング処理(以下、MM処理と示すことがある。)又は熔融急冷法がある。

MM処理を用いて硫化物系ガラスを形成すると、ガラス生成域を拡大することができるため好ましい。また、熔融急冷法で行なう加熱処理が不要となり、室温で行えるので、製造工程の簡略化も可能となる。

[0020] 熔融急冷法やMM処理により硫化物系ガラスを形成する際、窒素等の不活性ガスの雰囲気を用いるのが好ましい。水蒸気や酸素等は、出發物質と反応し易いからである。

MM処理では、ボールミルを使用するのが好ましい。大きな機械的エネルギーが得られるからである。

ボールミルとしては、遊星型ボールミル機を使用するのが好ましい。遊星型ボールミルでは、ポットが自転回転しながら、台盤が公転回転するので、非常に高い衝撃エネルギーを効率良く発生させることができる。

[0021] MM処理の条件は、使用する機器等により適宜調整すればよいが、回転速度が速いほど、硫化物系ガラスの生成速度は速くなり、回転時間が長いほど硫化物系ガラスへの原料の転化率は高くなる。例えば、一般的な遊星型ボールミル機を使用した場合は、回転速度を数十～数百回転／分とし、0.5時間～100時間処理すればよい。

[0022] 得られた硫化物系ガラスを焼成処理し結晶化させて、本発明のリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラスとする。このときの焼成温度は150℃～360℃とする。150℃未満では、硫化物系ガラスのガラス転移点以下の温度であるため結晶化が進行しない。一方、360℃を超えると、上述した本発明特有の結晶構造を有する結晶ガラスが生成せず、上記特開2002-109955号公報に記載された結晶構造に変化してしまう。焼成温度は200℃～350℃の範囲が特に好ましい。焼成時間は、結晶が生成する条件であれば特に限定はなく、瞬時であっても長時間であっても構わない。また、焼成温度までの昇温パターンについても特に限定はない。

[0023] 本発明の硫化物系結晶化ガラスは、少なくとも5V以上の分解電圧を持ち、不燃性の無機固体、リチウムイオン輸率が1であるという特性を保持しつつ、室温において $10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ 台という、今までにない極めて高いリチウムイオン伝導性を示す。従って、リチウム電池の固体電解質用の材料として、極めて適している。

また、上記の特性を有する本発明の固体電解質を使用した全固体電池は、エネルギー密度が高く、安全性及び充放電サイクル特性が優れている。

#### [実施例]

[0024] 以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明する。

#### 製造例

##### (1) 硫化リチウム( $\text{Li}_2\text{S}$ )の製造

硫化リチウムは、特開平7-330312号公報の第1の態様(2工程法)の方法にしたがって製造した。具体的には、攪拌翼のついた10リットルオートクレーブにN-メチル-2-ピロリドン(NMP)3326.4g(33.6モル)及び水酸化リチウム287.4g(12モル



)を仕込み、300rpm、130℃に昇温した。昇温後、液中に硫化水素を3リットル／分の供給速度で2時間吹き込んだ。続いてこの反応液を窒素気流下(200cc／分)昇温し、反応した硫化水素の一部を脱硫化水素化した。昇温するにつれ、上記硫化水素と水酸化リチウムの反応により副生した水が蒸発を始めたが、この水はコンデンサにより凝縮し系外に抜き出した。水を系外に留去すると共に反応液の温度は上昇するが、180℃に達した時点で昇温を停止し、一定温度に保持した。脱硫化水素反応が終了後(約80分)反応を終了し、硫化リチウムを得た。

[0025] (2) 硫化リチウムの精製

上記(1)で得られた500mLのスラリー反応溶液(NMP-硫化リチウムスラリー)中のNMPをデカンテーションした後、脱水したNMP 100mLを加え、105℃で約1時間攪拌した。その温度のままNMPをデカンテーションした。さらにNMP 100mLを加え、105℃で約1時間攪拌し、その温度のままNMPをデカンテーションし、同様の操作を合計4回繰り返した。デカンテーション終了後、窒素気流下230℃(NMPの沸点以上の温度)で硫化リチウムを常圧下で3時間乾燥した。得られた硫化リチウム中の不純物含有量を測定した。

[0026] 尚、亜硫酸リチウム( $\text{Li}_2\text{SO}_3$ )、硫酸リチウム( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ )並びにチオ硫酸リチウム( $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )の各硫黄酸化物、及びN-メチルアミノ酪酸リチウム(LMAB)の含有量は、イオンクロマトグラフ法により定量した。その結果、硫黄酸化物の総含有量は0.13質量%であり、LMABは0.07質量%であった。

このようにして精製した $\text{Li}_2\text{S}$ を、以下の実施例及び比較例で使用した。

[0027] 実施例1

上記製造例にて製造した $\text{Li}_2\text{S}$ と $\text{P}_2\text{S}_5$ (アルドリッチ製)を出発原料に用いた。これらを70対30のモル比に調製した混合物を約1gと粒径10mmΦのアルミナ製ボール10ヶとを45mLのアルミナ製容器に入れ、遊星型ボールミル(フリッチュ社製:型番P-7)にて、窒素中、室温(25℃)にて、回転速度を370rpmとし、20時間メカニカルミリング処理することで、白黄色の粉末である硫化物系ガラスを得た。

[0028] 得られた粉末について、粉末X線回折測定を行った( $\text{CuK}\alpha$ :  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ )。このX線回折スペクトルチャートを図1に示す。尚、図1には、後述する比較例1-3の

スペクトルも示してある。

このチャートが、非晶質体特有のブロードな形を示していることから、この粉末がガラス化(非晶質化)していることが確認できた。

[0029] この粉末(硫化物系ガラス)を、窒素中にて常温(25℃)～260℃までの温度範囲で焼成処理を行い、硫化物系結晶化ガラスを作製した。尚、焼成処理と同時に示差熱分析を行った。

このときの昇温・降温速度は、10℃/分とし、260℃まで昇温した後、室温まで冷却した。

示差熱分析の結果、230～240℃に非晶質体の結晶化にともなう発熱ピークが観察された。これにより、非晶質体が結晶性ガラスへ、230～240℃で変化することが分かった。

[0030] 上記にて作製した硫化物系結晶化ガラスについて、粉末X線回折測定を行った(CuK $\alpha$ : $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ )。図2に、この硫化物系結晶化ガラスのX線回折スペクトルチャートを示す。尚、図2には、後述する比較例1-4のスペクトルも示してある。

図2より、得られた結晶化ガラスは、 $2\theta = 17.8^\circ, 18.2^\circ, 19.8^\circ, 21.8^\circ, 23.8^\circ, 25.9^\circ, 29.5^\circ, 30.0^\circ$ に回折ピークを有することが確認され、従来から知られている、 $\text{Li}_7\text{PS}_6$ 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 、 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ とは異なる結晶相を有することが確認できた。

[0031] 実施例2

実施例1において作製した硫化物系ガラス(焼成処理前の粉末)を、ペレット状(直径約10mm、厚み約1mm)の成形体に加工した。

この成形体について、焼成処理を施しながら、イオン伝導度を測定した。測定は、成形体に電極としてカーボンペーストを塗布したものについて、交流二端子法により行った。

焼成(測定)は、室温(25℃)から開始し、250℃付近まで昇温し、その後、室温まで降温することで行なった。このときの昇温・降温には、各々約3時間を要した。

[0032] 図3は、この硫化物系結晶化ガラスのイオン伝導度の測定結果をアレニウスプロットで示した図である。

この処理により得られた硫化物系結晶化ガラスの、室温(25℃)におけるイオン伝導度は、 $2.1 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ であった。この値は、本元素系(Li, P, S)の電解質では過去最大の値であった。

測定後の試料についてX線回折測定を行った結果、実施例1と同様な回折ピークパターンとなっていることが確認できた。

実施例2及び以下に示す実施例、比較例の焼成温度、各例で作製した硫化物系結晶化ガラスのX線回折ピーク、結晶及びイオン伝導度を表1に示す。

[0033] [表1]

	組成比 (モル%) $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5$	焼成条件	X線回折ピーク (deg)	結晶相	イオン伝導度 ( $\text{Scm}^{-1}$ )
実施例 2	70 : 30	~250°C	17.8, 18.2, 19.8, 21.8, 23.8, 25.9, 29.5, 30.0 (図2参照)	New	$2.1 \times 10^{-3}$
実施例 3	68 : 32	~260°C	同上 (図2参照)	New	$1.0 \times 10^{-3}$
実施例 4	73 : 27	~260°C	同上 (図2参照)	New	$1.3 \times 10^{-3}$
比較例 1	67 : 33	~260°C	図2参照	$\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$	$9.0 \times 10^{-5}$
比較例 2	75 : 25	~260°C	図2参照	thio-LISICON III*	$3.0 \times 10^{-4}$
比較例 3	80 : 20	~260°C	図2参照	thio-LISICON II*	$7.4 \times 10^{-4}$
比較例 4	70 : 30	~550°C	図2参照	$\text{Li}_3\text{PS}_4$ $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$	$1.5 \times 10^{-6}$

\*Electrochemical Communication 5(2003) 111-114 参照

[0034] 実施例3

$\text{Li}_2\text{S}$ と $\text{P}_2\text{S}_5$ のモル比を68:32に変更した他は、実施例1と同様にして結晶化ガラスを作製した。

得られた結晶化ガラスは、実施例1と同様なX線回折ピークが観察された。また、実施例2と同様な方法でイオン伝導度を測定した結果、 $1.0 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ であった。

[0035] 実施例4

$\text{Li}_2\text{S}$ と $\text{P}_2\text{S}_5$ のモル比を73:27に変更した他は、実施例1と同様にして結晶化ガラスを作製した。

得られた結晶化ガラスは、実施例1と同様なX線回折ピークが観察された。また、実施例2と同様な方法でイオン伝導度を測定した結果、 $1.3 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ であった。

[0036] 比較例1

$\text{Li}_2\text{S}$ と $\text{P}_2\text{S}_5$ のモル比を、67:33に変更した他は、実施例1と同様にして硫化物系結晶化ガラスを作製した。また、実施例2と同様な方法でイオン伝導度を測定した。

[0037] 比較例2

$\text{Li}_2\text{S}$ と $\text{P}_2\text{S}_5$ のモル比を、75:25に変更した他は、実施例1と同様にして硫化物系結晶化ガラスを作製した。また、実施例2と同様な方法でイオン伝導度を測定した。

[0038] 比較例3

$\text{Li}_2\text{S}$ と $\text{P}_2\text{S}_5$ のモル比を、80:20に変更した他は、実施例1と同様にして硫化物系結晶化ガラスを作製した。また、実施例2と同様な方法でイオン伝導度を測定した。

[0039] 比較例4

焼成処理において、最高温度を250℃から550℃に変更した他は、実施例1、2と同様にして硫化物系結晶化ガラスを作製し、イオン伝導度を測定した。

[0040] 図2に示すように、比較例1-4で作製した硫化物系結晶化ガラスは、本発明の結晶化ガラスが有する特有な回折ピークが出現しないことが確認できた。

また、表1に記載した実施例及び比較例のイオン伝導度の測定結果から、本発明の硫化物系結晶化ガラスが従来のもものと比して、極めて高いイオン伝導度を示すことが確認できた。

### 産業上の利用可能性

[0041] 本発明のリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラスは、少なくとも5V以上の分解

電圧を持ち、不燃性の無機固体、リチウムイオン輸率が1であるという特性を保持しつつ、室温において $10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ 台という、今までにない極めて高いリチウムイオン伝導性を示す。従って、リチウム電池の固体電解質用の材料として、極めて適している。

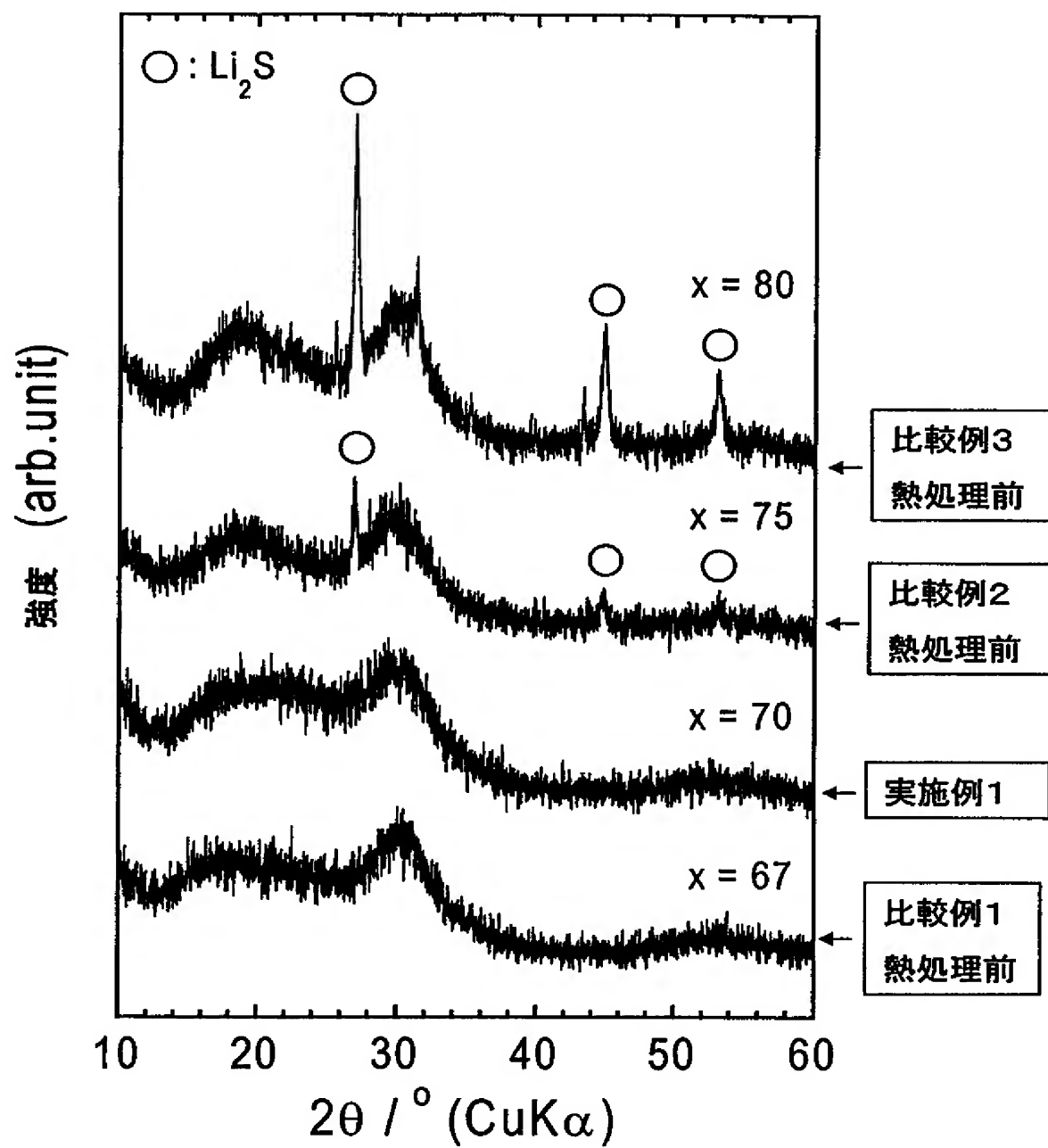
また、本発明の製造方法は、焼成温度が $150^{\circ}\text{C}$ ～ $360^{\circ}\text{C}$ と低温領域であり、かつ、Li源の使用量を低減できるため、工業生産が可能で、経済性にも優れている。

さらに、上記の特性を有する本発明の固体電解質を使用した全固体電池は、エネルギー密度が高く、安全性及び充放電サイクル特性が優れている。

## 請求の範囲

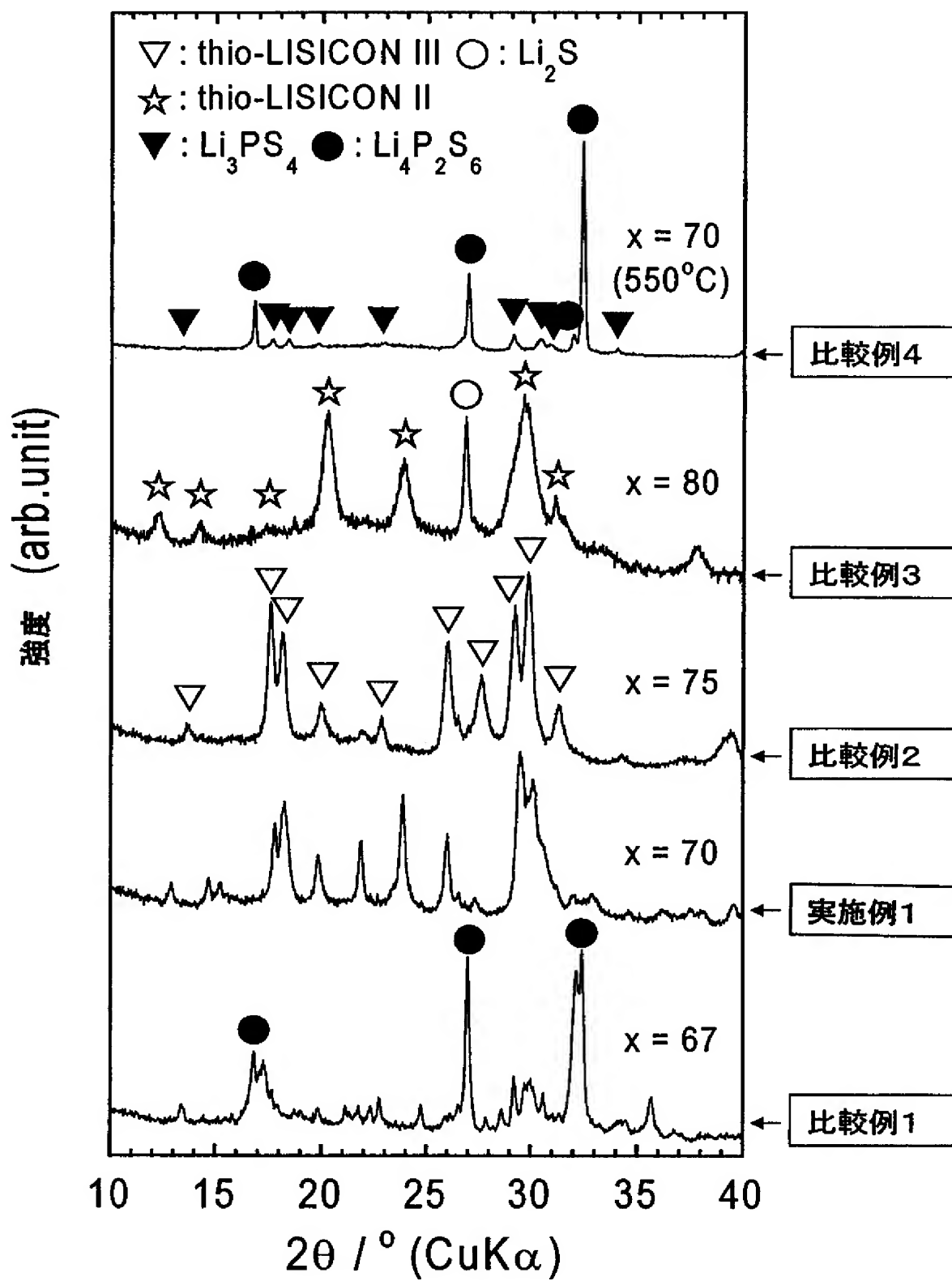
- [1] 構成成分として、リチウム(Li)、リン(P)及び硫黄(S)元素を含有し、X線回折( $\text{Cu K}\alpha : \lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ )において、 $2\theta = 17.8 \pm 0.3^\circ, 18.2 \pm 0.3^\circ, 19.8 \pm 0.3^\circ, 21.8 \pm 0.3^\circ, 23.8 \pm 0.3^\circ, 25.9 \pm 0.3^\circ, 29.5 \pm 0.3^\circ, 30.0 \pm 0.3^\circ$ に回折ピークを有するリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラス。
- [2]  $\text{Li}_2\text{S}$ :68〜74モル%及び $\text{P}_2\text{S}_5$ :26〜32モル%の組成からなる硫化物系ガラスを、150〜360℃で焼成処理するリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラスの製造方法。
- [3] 前記 $\text{Li}_2\text{S}$ が、非プロトン性有機溶媒中で水酸化リチウムと硫化水素とを反応させて得た $\text{Li}_2\text{S}$ を、有機溶媒を用い、100℃以上の温度で洗浄して精製したものである請求項2に記載のリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラスの製造方法。
- [4] 前記 $\text{Li}_2\text{S}$ に含まれる硫黄酸化物の総量が0.15質量%以下であり、N-メチルアミノ酪酸リチウム(LMAB)が、0.1質量%以下である請求項2記載のリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラスの製造方法。
- [5] 前記 $\text{P}_2\text{S}_5$ に代えて、相当するモル比の単体リン(P)、単体硫黄(S)を用いる請求項2記載のリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラスの製造方法。
- [6] 前記 $\text{Li}_2\text{S}$ 及び $\text{P}_2\text{S}_5$ 又は単体リン(P)並びに単体硫黄(S)を、メカニカルミリング法により前記硫化物系ガラスとする請求項2又は5に記載の硫化物系結晶化ガラスの製造方法。
- [7] 請求項2又は5記載の製造方法により製造されたリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラス。
- [8] 請求項1記載のリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラスを原料とするリチウム二次電池用固体電解質。
- [9] 請求項7記載のリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラスを原料とするリチウム二次電池用固体電解質。
- [10] 請求項8に記載のリチウム二次電池用固体電解質を使用した全固体電池。
- [11] 請求項9に記載のリチウム二次電池用固体電解質を使用した全固体電池。

[図1]

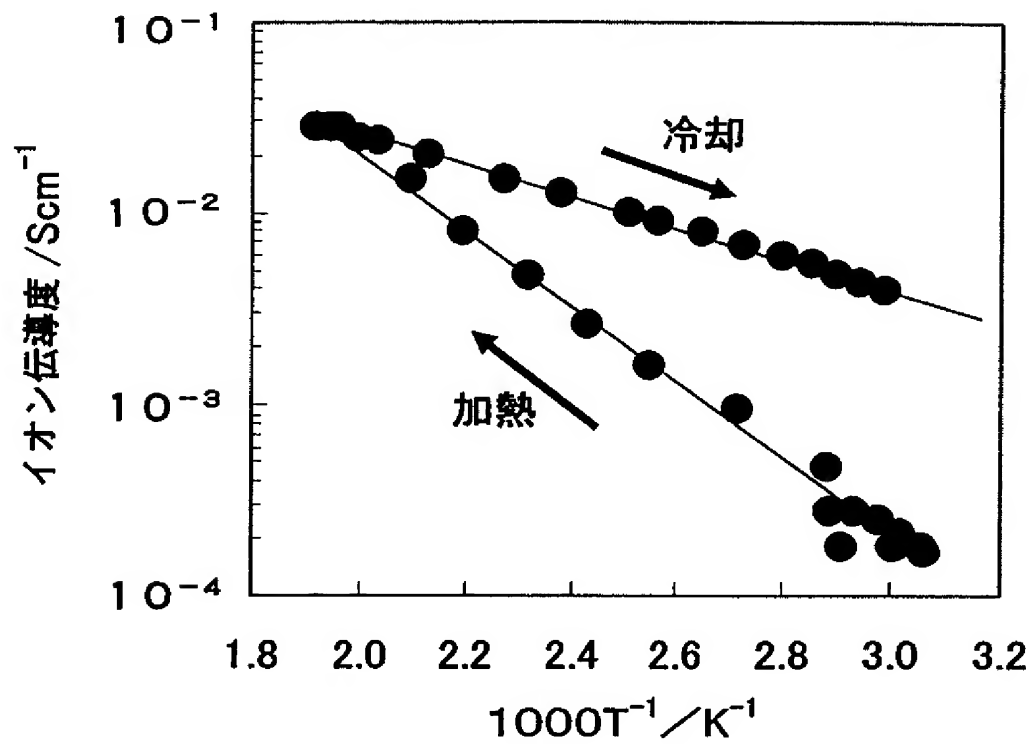




[図2]



[図3]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001323

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01B1/06, H01B1/10, H01M10/36, H01B13/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01B1/06, H01B1/10, H01M10/36, H01B13/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-109955 A (Osaka-Fu), 12 April, 2002 (12.04.02), Claims; Par. Nos. [0021] to [0072] (Family: none)	1-2, 5-11 3-4
X A	JP 2003-208919 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 25 July, 2003 (25.07.03), Claims; Par. Nos. [0005] to [0007] & WO 03/059810 A1 Claims	1-2, 5-11 3-4
A	JP 11-144523 A (Nihon Muki Kagaku Kabushiki Kaisha), 28 May, 1999 (28.05.99), Claims (Family: none)	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
10 March, 2005 (10.03.05)

Date of mailing of the international search report  
29 March, 2005 (29.03.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001323

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-330312 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 19 December, 1995 (19.12.95), Claims (Family: none)	3-4

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. cl<sup>7</sup> H01B1/06, H01B1/10, H01M10/36, H01B13/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. cl<sup>7</sup> H01B1/06, H01B1/10, H01M10/36, H01B13/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2005年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2005年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2002-109955 A (大阪府) 2002. 04. 12 【特許 請求の範囲】、【0021】-【0072】 (ファミリーなし)	1-2, 5-11
A		3-4
X	J P 2003-208919 A (出光石油化学株式会社) 2003. 0 7. 25 【特許請求の範囲】、【0005】-【0007】	1-2, 5-11
A	& WO 03/059810 A1 特許請求の範囲	3-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 03. 2005

国際調査報告の発送日

29. 3. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 寛之

4 X

2930

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 11-144523 A (日本無機化学工業株式会社) 1999. 05. 28 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-11
A	J P 7-330312 A (出光石油化学株式会社) 1995. 12. 19 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	3-4